

FLUORINE-CONTAINING ION EXCHANGE RESIN**Publication number:** JP61276828**Publication date:** 1986-12-06**Inventor:** MIZUTANI YUKIO; TAKADA KUNIAKI**Applicant:** TOKUYAMA SODA KK**Classification:****- international:** C08J5/20; C25B13/08; C08J5/20; C25B13/00; (IPC1-7):
C08J5/20; C25B13/08**- european:****Application number:** JP19850118871 19850603**Priority number(s):** JP19850118871 19850603**Report a data error here****Abstract of JP61276828**

PURPOSE: To provide an ion exchange resin having a crosslinked structure obtained by the copolymerization of a fluorine-containing divinyl compound with a specific fluorine-containing vinyl compound, polymerizable rapidly in high polymerization yield, and having excellent heat-resistance, corrosion- resistance and dimensional stability. **CONSTITUTION:** The objective fluorine-containing ion exchange resin contains a crosslinked structure and obtained by the copolymerization of (A) a fluorine-containing divinyl compound and (B) a fluorine-containing vinyl compound having an ion exchange group or a functional group convertible to an ion exchange group. The component A is a perfluorodivinyl ether compound, and its amount is $\geq 30\text{wt}\%$ based on the whole monomer, or $\geq 50\text{wt}\%$ in the case of forming an ion exchange resin membrane. The component B is a fluorine-containing vinyl ether compound having an ion exchange group or a functional group convertible to an ion exchange group.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-276828

⑬ Int.Cl.⁴
C 08 J 5/20
// C 25 B 13/08

識別記号 庁内整理番号
CEW 8115-4F
6686-4K

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素系イオン交換樹脂

⑯ 特 願 昭60-118871

⑰ 出 願 昭60(1985)6月3日

⑱ 発 明 者 水 谷 幸 雄 東京都世田谷区等々力5-20-25

⑲ 発 明 者 高 田 邦 章 徳山市築港町10-25-506

⑳ 出 願 人 徳山曹達株式会社 徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

含フッ素系イオン交換樹脂

2. 特許請求の範囲

(1) 含フッ素ジビニル化合物とイオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ビニル化合物とを共重合させた架橋構造を有する含フッ素系イオン交換樹脂

(2) 全単量体に対して、含フッ素ジビニル化合物が30重量%以上である特許請求の範囲第1項記載の含フッ素系イオン交換樹脂

(3) 全単量体に対して、含フッ素ジビニル化合物が50重量%以上である特許請求の範囲第1項記載の含フッ素系イオン交換樹脂

(4) 含フッ素ジビニル化合物がパーフルオロジビニルエーテル化合物である特許請求の範囲第1項記載の含フッ素系イオン交換樹脂

(5) イオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ビニル化合物が

イオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ビニルエーテル化合物である特許請求の範囲第1項記載の含フッ素系イオン交換樹脂

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は含フッ素ジビニル化合物と含フッ素ビニル化合物との共重合による含フッ素系樹脂に関し、特に本発明は含フッ素ジビニル化合物とイオン交換基もしくはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ビニルモノマーとの共重合体で架橋構造を有しかつイオン交換基を有することを特徴とする、特に塩化アルカリ電解用の隔膜として有用な膜状イオン交換樹脂を提供するものである。

(従来技術及び問題点)

特公昭41-7949号公報には、反応によりイオン交換基に転換可能な官能基を有する含フッ素系共重合体として、 $CF_3=CF(O$
 $CF_3CF_2)_nOCFR_1CF_2SO_3F$ (R_1 はフッ

素または1~10個までの炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、Yはフッ素またはトリフルオロメチル基であり、nは1ないし3の整数である)とテトラフルオロエチレンなどの共重合体が記載されている。また、特公昭45-26303号公報には、 $CF_3=CFO(CF_3)_n-X$ (ただし、式中nは2~12の整数であり、Xは基-CN、-COF、-COOH、-COOR₁、-COOM及び-CONR₂R₃の一つであり、R₁は炭素数1~10、R₂及びR₃はR₁の一つであり、Mはナトリウム、カリウムまたはセシウムである)とエチレン系単量体、例えばテトラフルオロエチレンとの共重合体の製造方法が記載されている。上記した如きパーフルオロビニルスルホンフルオリドあるいはパーフルオロビニルカルボン酸エステルとテトラフルオロエチレンとの共重合は、該テトラフルオロエチレンが沸点-78℃のガス状モノマーであるため、一般に高圧下のラジカル開始剤の存在下で重

共重合体は、押し出し成型した後にスルホン酸基あるいはカルボン酸基が導入されたとき該共重合体がポリテトラフルオロエチレンの結晶性を利用した擬似架橋であるため、イオン交換容量が大きい(すなわち、イオン交換基の共重合体中での比率が大きい)場合には純水中、アルカリ、酸、塩の水溶液あるいはメタノール、アセトン、塩素系溶媒、フッ素系溶媒中での膨潤が著しく、ついには溶解してしまうことが多い。従つて、大きいイオン交換容量を有する寸法安定性の良好な含フッ素系共重合体としては、擬似的な架橋でなく共有結合による架橋であることが望まれる。

(発明が解決しようとする問題点)

架橋構造を有するイオン交換樹脂の製造に関しては、例えば特公昭57-53371、57-53372公報に、パーフルオロカーボンビニルエーテルの一般式 $CF_3=CF-O-(CF_3)_n-X$ (式中、nは2~12の整数、Xは-CN、-COF、-COOH、-COOR、-COOM

合が行われている。また、かかる共重合においては、生成する共重合体の分子量を高めないと高いイオン交換容量を持つ安定な樹脂ができないので、重合開始剤の濃度を低くし、またテトラフルオロエチレン等のガス状モノマーの溶解度を保つために重合率を20%~30%以下の段階で止める等の手段が必要である。従つて、重合後に未反応モノマーを回収・精製する工程が必要となる。さらに、含フッ素共重合体からイオン交換膜を製造する場合に、該共重合物を溶媒で十分洗浄した後200℃~250℃の高温度下でフィルム状に押し出し成形しなければならない。上記の如く含フッ素共重合体の製造は重合操作が煩雑であり、また該含フッ素共重合体からイオン交換膜の製造が重合・成形の2工程であるため多大の設備と操作を必要とする。

一方、パーフルオロビニルスルホンフルオリドあるいはパーフルオロビニルカルボン酸エステルとテトラフルオロエチレンとの

または-CONR₂R₃であり、Rはアルキル基、各々R₂、R₃は水素またはR、Mはナトリウム、カリウムまたはセシウム)あるいは一般式 $CF_3=CFCOZ$ (式中、Zはフッ素、アルコキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基)によつて表わされる化合物と、テトラフルオロエチレンとともに、架橋剤として一般式 $CF_3=CF-O-(CF_3)_n-CF=CF_3$ (式中、nは2~20の整数)の如きジオレフィンを用いることが示唆されているが、実施例など具体的な開示はない。しかしながら、このようなイオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ビニル化合物に対して、テトラフルオロエチレンを主な共重合のモノマー成分とする含フッ素共重合体の製造においては、前記したように該テトラフルオロエチレンが沸点-78℃のガス状モノマーであり、極めて重合し易く、重合速度が大かつ重合熱も可成り大きいので、重合操作が煩雑となり、また該含フッ素系共重合体

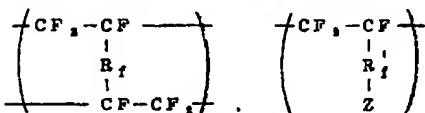
から環状イオン交換樹脂を得る場合にも多大の設備と操作を要する問題がある。

(問題を解決するための手段)

本発明者らは上記に鑑み、架橋構造を有するイオン交換樹脂の製造について鋭意研究の結果、イオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ビニル化合物に対して、含フッ素ジビニル化合物を主な共重合モノマー成分として共重合した結果、意外にも重合が速やかに高重合率で達成され、架橋構造を有する所望の含フッ素系イオン交換樹脂が得られることを見出し、本発明を提供するに至つたものである。すなわち、本発明は含フッ素ジビニル化合物とイオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ビニル化合物を共重合させた、架橋構造を有する含フッ素イオン交換樹脂である。

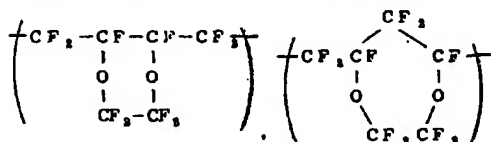
本発明において、イオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ビニル化合物とし

いが、下式の構成単位がラジカル重合によつてランダムに入り組んだ構造である。



(式中、 R_f , R_f' は含フッ素アルキレン、 Z はイオン交換基)

なお、本発明において、含フッ素ジビニル化合物として $\text{CF}_3=\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ を用いて得られたイオン交換樹脂について、その構造を分子模型により確めた結果、環化の程は不明であるが、下記のような環状構造が形成され得ることができると推定される。



以下、本発明について製法を含めて詳しく説明する。

本発明の架橋構造を有する含フッ素重合体

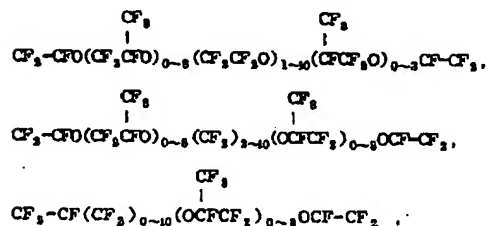
て



及び $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{COOCH}_3$ に対し、それぞれパーフルオロジビニルエーテルと共重合して得られた樹脂母体を、アルカリ溶液で加水分解した後のイオン交換樹脂について赤外吸収スペクトル (IR) をそれぞれ第1図と第2図に示す。上記のパーフルオロジビニルエーテルの代りにテトラフルオロエチレンを主成分とし共重合して得られたイオン交換樹脂のIRには、 638cm^{-1} と 625cm^{-1} に $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ に起因する特有の吸収が大きく存在するが、第1～2図にはこのような吸収が顕著されず、また $1300\sim 700\text{cm}^{-1}$ の吸収パターンも全く異なり、別種の構造体であることを示している。

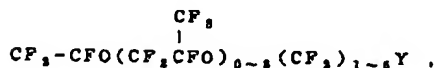
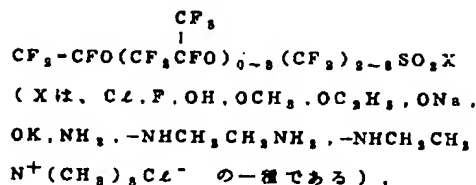
本発明におけるイオン交換樹脂の構造は、三次元架橋した樹脂であるので複雑に各モノマーユニットが入り組んだ網目状構造であるため、簡単に樹脂構造を表わすことができない

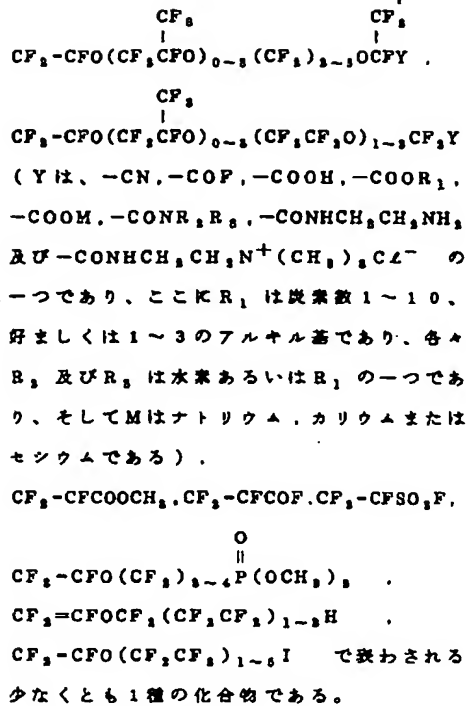
を構成する含フッ素ジビニル化合物としては例えば



$\text{CF}_3-\text{CF}(\text{CF}_2)_{0-10}\text{CF}-\text{CF}_2$ 等であらわれる少なくとも1種の化合物である。

また、イオン交換基もしくはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ビニルモノマーとしては、例えば





本発明においては、架橋構造を有する所望のイオン交換樹脂を得るために、含フッ素ジ

して一般に90モル%以下にとどめることが好ましい。

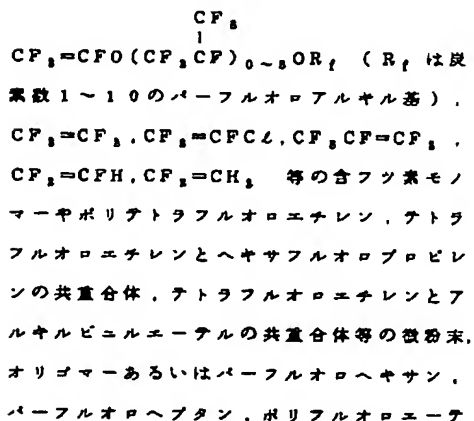
また、食塩電解用のイオン交換膜は、一般に高塩高濃度のアルカリと塩の水溶液中での苛酷な条件下で使用されるため、緻密な構造の膜であることが必須である。そのために、本発明における含フッ素系膜状イオン交換樹脂は全単量体に対して含フッ素ジビニル化合物の仕込割合が90重量%以上であることが好ましい。すなわち、上記の全単量体に対する含フッ素ジビニル化合物の仕込割合が90重量%より少ない含フッ素系イオン交換膜の場合には、所望の電流効率を得ることができない。一方、全単量体における含フッ素ジビニル化合物の含量が増加すると、含フッ素系イオン交換膜のイオン交換容量が減少して膜抵抗が増大するため、その仕込割合は90%以下であることが好ましい。

上記の本発明によれば、イオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する

ビニル化合物及びイオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ビニル化合物の種類により異なるが、それらモノマー全体に対して該フッ素ジビニル化合物を一般に30重量%以上の割合に維持することが極めて重要である。すなわち、イオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素化合物と含フッ素ジビニル化合物とのモノマー混合液において、該含フッ素ジビニル化合物の仕込み割合を30重量%以上で増加するほど、重合速度を早くできて、高重合率で三次元架橋構造の重合体を得ることができる。これに対して、上記した含フッ素ジビニル化合物の仕込み割合が30重量%より少ない場合には、重合率が低く、所望の架橋構造を有するイオン交換樹脂を得ることができない。なお、含フッ素ジビニル化合物の仕込み割合は、30モル%以上で増加させるに従い、得られるイオン交換樹脂の交換容量が低下するため、該交換容量を勘案

含フッ素ビニル化合物と含フッ素ジビニル化合物との仕込み割合を広い範囲で変化させることができるため、一般に乾燥樹脂gあたり0.01~4ミリ当量(以下、単にmeq/gとも表わす)の低い交換容量から高い交換容量を有するイオン交換樹脂を容易に製造できる利点がある。

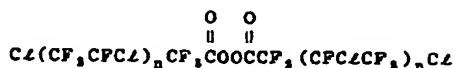
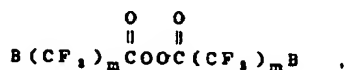
さらに、上記した含フッ素ビニル化合物のほか、必要により



ル、トリクロロトリフルオロエタン、パーフルオロポリエーテル等の溶媒を添加して重合することも可能である。

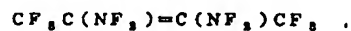
本発明における含フッ素ジビニル化合物とイオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ビニル化合物を共重合させる開始剤として、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド等のシアシルパーオキサイド、クモンヒドロパーオキサイド、 α -ブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ α -ブチルパーオキサイド、トリクロルアセチルパーオキサイド等のシアシルパーオキサイド、 α -ブチルパーオキシネオデカノエイト、 α -ブチルパーオキシビブレート等のアルキルパーオキサイド、ビス(4- α -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート、アゾビ

スイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のアゾ系開始剤、スクシニクアジドパーオキサイド、一般式



(ただし、Bは水素またはフッ素原子、mは1~24、nは1~10)で表わされる、ジペンタフルオロプロピオニルパーオキサイド、ジテトラフルオロプロピオニルパーオキサイド、ジヘプタフルオロブチリルパーオキサイド、ジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジパーフルオロ-2-n-プロポキシプロピオニルパーオキサイド、ジパーフルオロ-2-イソプロポキシプロピオニルパーオキサイド等の含フッ素系シアシルパーオキサイド、 NF_3 、 N_2F_4 、 N_2F_2 、 O_2

$CF_3C(NF_2)=C(NF_2)CF_3$ 、 $CF_3CF(NF_2)C(NF_2)CF_3$ 等の含フッ素系窒素化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の開始剤、あるいは紫外線、電離性放射線を利用することが可能である。これらの重合開始剤のなかで、前記モノマー混合溶液に溶解可能で重合開始剤の半減期の温度が使用するモノマーの常圧下での沸点以下であり、しかも高重合率で架橋樹脂ができる開始剤が必要である。これらの条件を満たす開始剤として、含フッ素系シアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、



$CF_3CF(NF_2)C(NF_2)CF_3$ 等の重合開始剤を一種以上使用することが好ましい。これらの開始剤の添加量は、モノマーに対し0.1~10重合%、好ましくは0.5~5重合%である。なお、これらの開始剤を有機溶媒で希釈して使用することも可能である。重合温度は-80℃~400℃、好ましくは-10℃

~150℃であり、重合を完結するために重合温度を段階的に昇温させて重合することもよい。また重合は窒素等の不活性ガスの存在下で、-70mmHg~20kg/cm²の圧力下で行うことが好ましい。重合の形態として、塊状重合、溶液重合、懸濁重合等いずれの方法であつてもよい。好適には高重合率に達する塊状重合がイオン交換膜の重合に奨められる。

上記の塊状重合時にポリテトラフルオロエチレン、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルスルホンフルオリドの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルカルボン酸エステルの共重合体、ダイオイル(ダイキン工業製)、フオンブリン油(モンテジソン社製)等のフッ素化オイル、ポリフッ化ビュリデン等からなる微粉末あるいは低分子重合体を添加することによつて、重合

溶液の粘度を調節したり、得られる膜の可塑性を調節したりできる。

また、塊状重合時に、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルスルホニルフルオリドの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルカルボン酸エステル等の1種をラジカル重合開始剤あるいは放射線等の存在下に含浸重合あるいはグラフト重合した膜物を、使用することもできる。

さらに、上記のテトラフルオロエチレンからなる繊維を金属ナトリウムで処理した物あるいはテトラフルオロエチレンからなる繊維にテトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテル、テトラフルオロエチ

レンとパーフルオロビニルスルホニルフルオリド、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルカルボン酸エステル等の1種をラジカル重合開始剤あるいは放射線等の存在下に含浸重合あるいはグラフト重合した膜物を、使用することもできる。

あるいはステンレス、チタン、ニッケル、白金等からなる金網、パンチドメタル、焼結板等の金属を補強材として用いることができる。

このようにして製造される樹脂から粒子状の樹脂を得るには、塊状重合物を切削あるいは粉砕によつて粒子状に加工することができる。また含フッ素系溶液中で含フッ素ジビニル化合物とイオン交換基あるいはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ジビニル化合物を重合開始剤存在下で攪拌しながら共重合させることによつて、粒子状のイオン交換樹脂あるいはその前駆体を得ることができる。

さらに、本発明において、膜状イオン交換樹脂を得るためには、

- (1) 円柱状に重合した塊状重合物を切削する。
- (2) モノマーの混合液を平板に流延して重合する。
- (3) スリットの間にモノマーの混合液を入れて重合する。
- (4) モノマー混合液をある程度重合した粘質なモノマー混合液をポリテトラフルオロエチレン製の補強材に塗布し、両側をテトラフルオロエチレン、ステンレス、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリエチレン等のフィルムに挟んで重合する。更に、このような剥離フィルムにブラスト処理あるいは研削処理を施すことによつて粗面化した剥離フィルムを使用して重合することにより、重合膜表面を粗面化する。
- (5) モノマー混合液をある程度重合した低重合物をテトラフルオロエチレン製の補強材にドクターナイフ等を使用してコーティン

グした後、剥離フィルムに挟んで重合する。

- (6) テトラフルオロエチレン製の補強材と剥離フィルムを同心円的に巻き込んだドラムをオートクレーブに入れ、真空にした後、脱気したモノマー混合液をオートクレーブ中に注入し重合する。
- (7) モノマー混合液を重合させて得られた膜状物の上に、同種類あるいは異種類のモノマー混合液あるいはそれらを部分的に重合させたモノマー混合液を存在させるあるいはこれらモノマー混合液を含浸したフィルムを重ね合せた後重合すること等により、多層構造を有する膜状物を得る。
- (8) 含フッ素系イオン交換基あるいは含フッ素系母体イオン交換基をモノマー混合液中に浸漬した後、ポリテトラフルオロエチレン等のフィルムに挟んで含浸重合する。

なお、モノマー混合液とは、含フッ素ジビニル化合物、イオン交換基あるいはイオン交換基に転換可能な官能基を有する含フッ素ジ

ニル化合物及び重合開始剤を含有する溶液のことである。

このようにして得られた共重合体にイオン交換基を導入するためには、KOH、NaOHのアルカリ溶液等を用いて加水分解処理を行うことにより陽イオン交換樹脂あるいは陽イオン交換樹脂膜が得られる。あるいはまた、スルホンヒドライド基、カルボニルヒドライド基をエチレンジアミン等のポリアミンで処理することによつて陽イオン交換基に転換し陽イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂膜あるいはバイポーラー膜とすることもできる。更に、スルホンヒドライド基を有する共重合体に対し酸化剤あるいは還元剤を作用させて、あるいはスルホン酸基を NO_2 と NO ガス存在下で紫外線照射することによつて樹脂の一部または全てをカルボン酸基に転換することができる。

以上に述べた方法によつて得られたイオン交換膜に対し、膜表面を研削、粗面化するこ

ともできる。また TiO_2 、 ZrO_2 、 —ポリテトラフルオロエチレン 等からなる薄膜、 RuO_4 、 $\text{—In}_2\text{O}_3$ 、 —ポリテトラフルオロエチレン 、 Ni—ポリテトラフルオロエチレン 、 Pt—ポリテトラフルオロエチレン 等からなる薄膜、金属の蒸着膜等を膜の片面あるいは両面に接合することができる。

本発明の架橋構造を有するイオン交換樹脂は、耐熱性、耐腐食性、寸法安定性に秀れた性質を有するので、種々の分野に応用することが可能である。例えば、ガスケット、スベラー、被覆材、イオン交換樹脂、吸着剤、エステルの加水分解、アルコールの脱水、オレフィンの水和、過酸の合成等の触媒、化学修飾電極、導電性金属化合物等の担体として、電解還元、燃料電池、パーエッポレーション、気体分離、逆浸透、拡散透析、電気透析、限外濾過等の隔膜として、更には塩化アルカリの電解隔膜として使用することができる。

〔効果〕

本発明の架橋構造を有するイオン交換樹脂は、イオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素ビニル化合物に対して、従来のテトラフルオロエチレンを主成分として共重合されたイオン交換樹脂よりも高い交換容量を得ることが可能であり、またNaOH水溶液、KOH水溶液、アルコール、水、フッ素系溶媒中における寸法変化が小さい。従つて、本発明の膜状としたイオン交換樹脂は高いイオン伝導性、選択透過性及び機械的強度の特質を有するため、特にアルカリ塩水溶液の電解用隔膜として極めて有用である。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について、更に具体的に説明するが、かかる説明によつて本発明が何ら限定されるものでないことはもちろんである。

実施例 1

ガラス製のアンブルに $\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2$

$=\text{CF}_3$ (純度98%)及び

CF_3
 $\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (純度99%)からなるモノマーを第1表に示す各所定量入れ、また開始剤として(CF_3 , CF_3 , CF_3COO)₂を全モノマーの3重量%になるように仕込んだ後、ドライアイス・メタノール下で減圧下に窒素置換を繰り返して行い、ガラスアンブルを密封し20℃で3日間重合した後、重合物を取り出してトリクロロトリフルオロエタンに浸漬した後、ガラスフィルターを使用して濾過し、加熱下に減圧乾燥することによつて重合物の重合率を求めた。その結果を第1表に示す。

なお、この重合物の一部を薄膜状に切断しそのIRスペクトルを測定したところ、パーフルオロビニルエーテル基にもとづく吸収はなく、 1475cm^{-1} にパーフルオロスルホンフルオリド基による吸収が観察された。また重合率も高いので、パーフルオロジビニ

ルエーテルが CF_3
 $\text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$
 と高重合率で架橋重合していることが明らかである。

さらに、この重合体を NaOH 15 重量部、ジメチルスルホキシド 30 重量部及び水 55 重量部からなる加水分解溶液で 90℃、8 時間処理することによりスルホン酸ナトリウム型の陽イオン交換樹脂を得た。この陽イオン交換樹脂中におけるイオウを元素分析することにより樹脂中の交換容量を求めた。その結果を第 1 表に併せて示す。

比較例 1

実施例 1 と同様に、 $\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{OCF}=\text{CF}_2$ の全モノマー中の割合を少なくして重合したところ、粘質な重合物を得ることができたが、良好な三次元架橋重合物は得られなかった。この結果についても第 1 表に併せて示す。

交換容量 (meq/g)	重合率 (%)	$\text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (重量部)	$\text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (重量部)	%
0.21	98	1.0	9.0	実施例 1
0.44	98	2.0	8.0	
0.87	95	4.0	6.0	
1.30	95	6.0	4.0	
1.41	86	7.0	3.0	
—	0	8.0	2.0	比較例 1
—	0	9.0	1.0	

実施例 2

実施例 1 と同様に、 $\text{CF}_3=\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2$ 、 $\text{OCF}=\text{CF}_2$ (純度 95%) 及び $\text{CF}_3=\text{CFO}$
 CF_3
 $\text{CF}_3\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (純度 99%) からなるモノマーを第 2 表に示す各所定量入れ、また開始剤として $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2$ を全モノマーの 2 重量%になるように仕込んだ後、30℃で 2 日間重合を行い、重合率を求めた。さらにこの重合物を加水分解しイオウの元素分析により樹脂中のイオン交換容量を求めた。その結果を第 2 表に併せて示す。

比較例 2

実施例 2 と同様、 $\text{CF}_3=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ の全モノマー中の割合を少なくして重合したところ、高重合率の三次元架橋重合物は得られなかった。この結果についても第 2 表に併せて示す。

交換容量 (meq/g)	重合率 (%)	$\text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (重量部)	$\text{CF}_3-\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (重量部)	%
0.42	98	2.0	8.0	実施例 2
0.82	94	4.0	6.0	
1.05	80	6.0	4.0	
—	38	8.0	2.0	比較例 2

実施例 3~17

第3表に示すような各種のパーフルオロジビニル化合物とイオン交換基に転換しうる官能基を有する各種のパーフルオロビニルエーテルとを同じく第3表に示す開始剤を用いて一定重合条件下で重合し、実施例1と同様の方法で重合率、交換容量を求めた。陽イオン交換基がカルボン酸基の場合には、重合によつて得られた共重合物を元素分析し、その組成比より交換容量を算出した。得られた共重合体中にはパーフルオロビニルエーテル基に基づく 1840 cm^{-1} の吸収はなく、架橋構造を有していることが明らかであつた。なお、パーフルオロジビニル化合物、パーフルオロビニル化合物とも純度95~100%の物を使用した。

第 3 表

実施例	パーフルオロビニル化合物		パーフルオロジビニル化合物		重合触媒 構造 (当量部)	重合時間		重合率 (%)	交換容量 (meq/g)
	構造	(重量部)	構造	(重量部)		温度	時間		
3	$\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$	4.0	$\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF-CF}_3$	6.0	$(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2$	0.2	20℃ 1日	98	1.24
4	$\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$	5.0	$\text{CF}_3\text{-CFO}(\text{CF}_2)_2\text{OCF-CF}_3$	5.0	"	0.3	30℃ 8hr	96	1.81
5	$\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$	3.0	$\text{CF}_3\text{-CFO}(\text{CF}_2)_2\text{OCF-CF}_3$	7.0	"	0.3	10℃ 2日	98	0.68
6	$\text{CF}_3\text{-CFO}(\text{CF}_2)_2\text{COOCH}_3$	4.0	$\text{CF}_3\text{-CFO}(\text{CF}_2)_2\text{OCF-CF}_3$	6.0	$(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2$	0.2	45℃ 1日	95	1.03
7	$\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{COOCH}_3$	3.0	$\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF-CF}_3$	7.0	$(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_2$	0.1	20℃ 2日	94	1.31
8	$\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ $\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	4.0 1.0	$\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF-CF}_3$	5.0	$(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2$	0.2	0℃ 4日	96	1.41
9	$\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$	5.0	$\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF-CF}_3$ $\text{CF}_3\text{-CFO}(\text{CF}_2)_2\text{OCF-CF}_3$	2.5 2.5	"	0.2	20℃ 1日	95	1.79
10	$\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$	4.0	$\text{CF}_3\text{-CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF-CF}_3$ $\text{CF}_3\text{-CFO}(\text{CF}_2)_2\text{OCF-CF}_3$	1.0 5.0	"	0.2	30℃ 2日	90	1.32

実施例	パーフルオロビニル化合物		パーフルオロジビニル化合物		重合触媒		重合時間		重合率 (%)	交換容量 (meq/g)
	構造	(重量部)	構造	(重量部)	構造	(重量部)	温度	時間		
11	$\text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COP}$	4.0	$\text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$	6.0	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFCOO})_2 \end{array}$	0.4	30℃	6 hr	9.5	1.07
12	$\text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	6.0	$\text{CF}_3-\text{CFO}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$	4.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOO} \end{array}$	0.3	45℃	1日	9.3	1.63
13	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F} \end{array}$	6.0	$\text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$	4.0	$(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2$	0.2	20℃	5日	9.3	1.21
14	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F} \\ \text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 \end{array}$	 4.0 1.0	$\text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$	5.0		0.2	15℃	5日	9.3	0.80
15	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F} \end{array}$	 2.0 2.0	$\text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$	6.0		0.2	25℃	1日	9.6	1.01
16	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F} \end{array}$	4.0	$\text{CF}_3-\text{CFO}(\text{CF}_3)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$	6.0	60%の $\text{CF}_3\text{C}(\text{NF}_2)_2-\text{C}(\text{NF}_2)_2\text{CF}_3$ 40%の $\text{CF}_3\text{C}(\text{NF}_2)_2\text{CF}(\text{NF}_2)_2\text{CF}_3$ の混合液	0.5	70℃	1日	9.3	0.81
17	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F} \\ \text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{F}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3 \end{array}$	 2.0 2.0	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCFCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2 \\ \text{CF}_3-\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2 \end{array}$	 1.0 4.0	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ (\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFCOO})_2 \end{array}$	0.3	25℃	3日	9.5	0.41

実施例 18

$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F} \end{array}$ (純度 99%)、 $\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (純度 98%)、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2$ の各々を第4表に示す各所定量スチレン製のオートクレーブに入れ、ドライアイス・メタノール下で減圧窒素置換した後、ポリタトラフルオロエチレン製の厚さ0.10mmの布に塗布し、その両側をポリタトラフルオロエチレン製のフィルムで挟み、6kg/cm²の窒素圧力下に20℃で1日重合した。重合後、母体イオン交換膜を剥離フィルムから取り出し、実施例1の方法で加水分解し、スルホン酸基を有する陽イオン交換膜を得た。この陽イオン交換膜を用い、2室型電解槽(有効面積: 50cm²、陽極: 酸化ルテニウム被膜タタン電極、陰極: 鉄、膜と陰極の距離: 4mm、膜と陽極は密着、電解温度: 90℃、電流密度: 3.0A/dm²)を使用して、陽極室に5N NaCl

水溶液、陰極室に水を供給し、30%の水酸化ナトリウム水溶液を製造した。この結果について第4表に示す。

比較例 3

$\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ の全モノマー中での含量を減少させて、実施例18と同様に合成した陽イオン交換膜の電解結果についても第4表に併せて示す。 $\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ の全モノマー中での含量が減少するとアルカリ電解用隔膜としての機能を果さなくなることが明らかである。

電流効率 (%)	電圧 (V)	(CF ₃ CF ₂ CF ₂ COO) ₂ (重量部)	CF ₃ -CFOCF ₂ CF ₂ OCF=CF ₂ (重量部)	CF ₃ -CFOCF ₂ CF ₂ SO ₂ F (重量部)	電解可能
80	3.15	0.2	6.6	3.4	電解不可能
53	3.01	0.2	6.0	4.0	
			3.5	6.5	
電流効率 (%)	電圧 (V)	(CF ₃ CF ₂ CF ₂ COO) ₂ (重量部)	CF ₃ -CFOCF ₂ CF ₂ OCF=CF ₂ (重量部)	CF ₃ -CFOCF ₂ CF ₂ SO ₂ F (重量部)	電解可能

電流効率 93%であつた。

実施例 20

CF₃=CFO(CF₂)₂COOCH₃ (純度 97%) 3 重量部、CF₃=CFOCF₂CF₂OCF=CF₂ (純度 98%) 7 重量部、(CF₃CF₂CF₂COO)₂ 0.2 重量部からなるモノマー混合液を低温減圧下で窒素置換した後、ポリテトラフルオロエチレン製の厚さ 0.1 mm の多孔質フィルム (住友電工製：フルオロポア) に含浸させ、両側をテトラフルオロエチレン製のフィルムで挟み、窒素雰囲気下で 20℃ で 1 日間重合して第 1 層目の母体陽イオン交換膜を合成した。

更に、CF₃=CFO(CF₂)₂COOCH₃ 4 重量部、CF₃=CFOCF₂CF₂OCF=CF₂ 6 重量部、(CF₃CF₂CF₂COO)₂ 0.2 重量部からなるモノマー混合液に、上記の多孔質フィルムと第 1 層目の母体陽イオン交換膜を重ね合わせて 0℃ で 2 時間浸漬した後、その両側をポリテトラフルオロエチレンフィルムで挟み

特開昭 61-276828 (11)

実施例 19

CF₃=CFOCF₂CF₂COOCH₃ (純度 97%) 3.5 重量部、CF₃=CFOCF₂CF₂OCF=CF₂ (純度 97%) 6.5 重量部、(CF₃CF₂CF₂COO)₂ 0.4 重量部からなるモノマー混合液を低温減圧下で窒素置換した後、ポリテトラフルオロエチレン製の厚さ 0.1 mm の多孔質フィルム (住友電工製：フルオロポア) に含浸させ、封蝕材として表面をサンドブラスト法により粗面化した 100 μ のステンレス薄膜を使用して窒素雰囲気下で 20℃ で 1 日間重合した。重合後、母体イオン交換膜を取り出し、実施例 1 の方法で加水分解し、カルボン酸型の陽イオン交換膜を合成した。この膜の交換容量を中和滴定法により測定し、膜の重量からフルオロポアの重量を差し引いて求めたところ、1.3 meq/g であつた。この膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ微細な凹凸が存在した。この膜を実施例 18 と同様に電解したところ、槽電圧 3.32 V、

窒素雰囲気下で 20℃ で 2 日間重合した。重合後、2 層構造よりなる母体イオン交換膜を取り出し、実施例 1 の方法で加水分解し、カルボン酸型の陽イオン交換膜を合成した。

この膜の第 1 層目を陰極側に向け、実施例 18 の方法で電解したところ、槽電圧 3.25 V、電流効率 97% であつた。

実施例 21

CF₃=CFOCF₂CF₂SO₂F (純度 99%) 4 重量部、CF₃=CFOCF₂CF₂OCF=CF₂ (純度 98%) 6 重量部、(CF₃CF₂CF₂COO)₂ 0.3 重量部からなるモノマー混合液を低温減圧下で窒素置換した後、ポリテトラフルオロエチレン製の厚さ 0.1 mm の多孔質フィルム (住友電工製：フルオロポア) に含浸させた後、ステンレス製のドラムにポリテトラフルオロエチレンフィルムを封蝕材として使用しながら巻き取った後、6 kg/cm² の窒素圧力下で 20℃、1 日重合し、つい

で200℃まで18時間かけて昇温して第1層目となる母体イオン交換膜を合成した。更に、 $CF_3=CFOCF_2CF_2COOCH_3$ 3重量部、 $CF_3=CF_2OCF_2CF_2OCF=CF_2$ 7重量部、 $(CF_3CF_2COO)_2$ 0.3重量部からなるモノマー混合液に、上記の多孔質フィルムを更に延伸して得られる0.04mm厚のフィルムと第1層目の母体イオン交換膜を重ね合わせて0℃で2時間浸漬した後、ステンレス製のドラムに、ポリテトラフルオロエチレンフィルムを剥離材として使用しながら、モノマー混合液を含浸した上記の母体イオン交換膜とフルオロポアを巻き取り、6kg/cm²の窒素圧力下で20℃で1日間重合し、ついで150℃まで16時間かけて昇温し重合を完結させた。重合後、2層構造よりなる母体イオン交換膜を取り出し、実施例1の方法で加水分解した。ラミネート部分が剥離することはなかった。膜の両表面をIRで観察すると、一方の表面は1677cm⁻¹に基因するパーフルオロカル

ボン酸ナトリウム基のみからなる陽イオン交換基が存在し、他方の表面は1060cm⁻¹に基因するパーフルオロスルホン酸ナトリウム基を主成分とし若干のパーフルオロカルボン酸基が存在する陽イオン交換膜であることがわかった。この膜のカルボン酸ナトリウム基のみからなる面を陰極側に向け、実施例18の方法で電解したところ、槽電圧3.24V、電流効率97%であつた。

実施例 22

CF_3
|
 $CF_3=CFOCF_2CFOCF_2CF_2SO_3F$ (純度99%) 4重量部、 $CF_3=CFOCF_2CF_2OCF=CF_2$ (純度99%) 5重量部、 $(CF_3CF_2COO)_2$ 0.2重量部よりなる混合液をステンレス製のオートクレーブに入れ、ドライアイス・メタノール下で減圧窒素置換した後、減圧下にテトラフルオロエチレンを導入し、0℃で1kg/cm²の圧力となるようにした。一方、テトラフルオロエチレン製の布

クトルを示す。

特許出願人

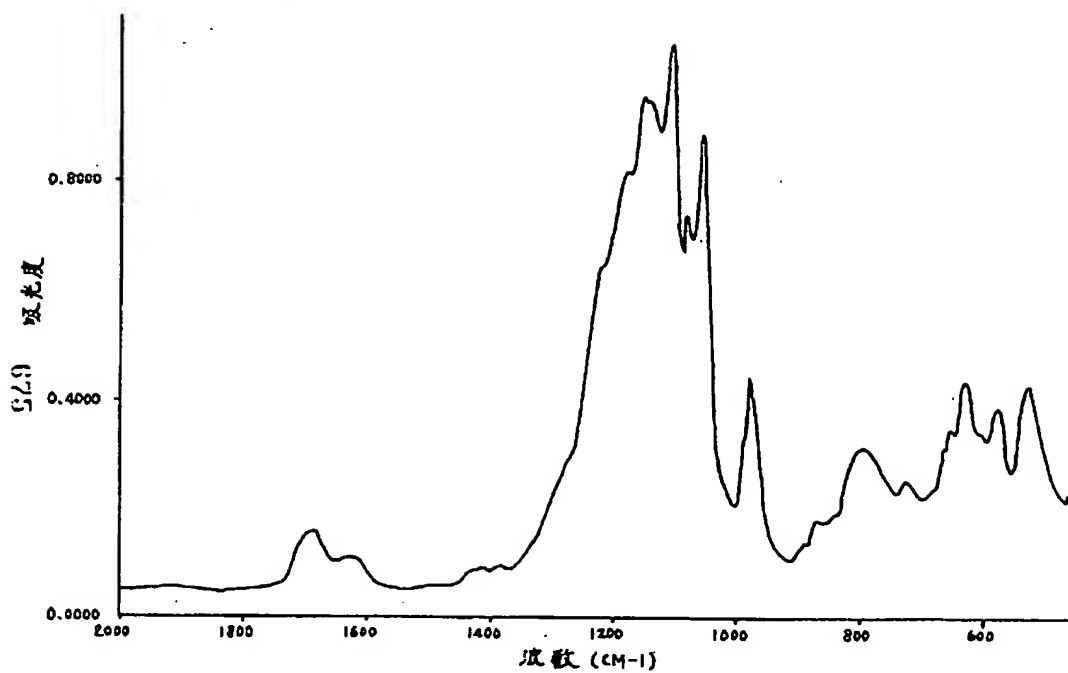
徳山曹達株式会社

とポリテトラフルオロエチレンフィルムをステンレスのドラムに同時に巻き取つた物をステンレスのオートクレーブに入れた後、真空ポンプでオートクレーブを真空にした後、上記のモノマー混合液を減圧下のオートクレーブに導入し、テトラフルオロエチレン製の布にモノマーを保持した。その後、0℃で3日間重合することにより重合を完結させ、母体イオン交換膜を取り出し、実施例1の方法で加水分解した。この膜の実効抵抗は0.9Ωcmであり、イオン交換容量は0.81meq/gであつた。

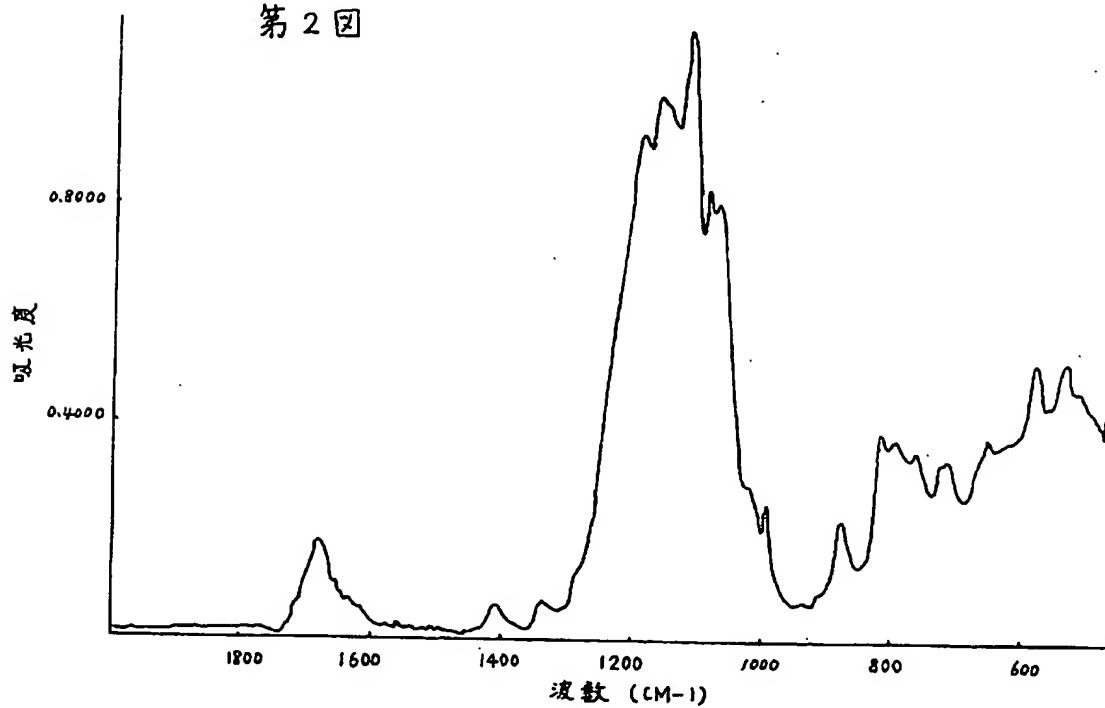
4. 図面の簡単な説明

第1図は CF_3
|
 $CF_3=CFOCF_2CFOCF_2CF_2SO_3F$ とパーフルオロジビニルエーテルとの共重合体から得たイオン交換樹脂の赤外線吸収スペクトル、第2図は $CF_3=CFO(CF_2)_2COOCH_3$ とパーフルオロジビニルエーテルとの共重合体から得たイオン交換樹脂の赤外線吸収スペ

第1図



第2図



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 4. 5. 26 発行

昭和 60 年特許願第 118871 号 (特開昭
61-276828 号, 昭和 61 年 12 月 6 日
発行 公開特許公報 61-2769 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. ⁵	識別 記号	庁内整理番号
C08J 5/20 // C25B 13/08	CEW	8517-4F 9046-4K

平成 4. 5. 26 発行
手 続 補 正 書

平成 4 年 1 月 30 日

特 許 庁 長 官 深 沢 亘 郎

1. 事件の表示

特開昭 60 - 118871 号

2. 発明の名称

含フッ素系イオン交換樹脂

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 山口県徳山市御影町1番1号

名 称 (318) 徳山曹達株式会社

代表者 辻 薫

通 信 先 東京都港区西新橋1丁目4番5号

徳山曹達株式会社 東京本部

接 遇 室 電話 3587-5111

4. 補正命令の日付 自 発

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



6. 補正の内容

(1) 明細書第6頁11行目の「しかしながら」
を『更に』に訂正する。

(2) 明細書第14頁下から6行目の「ヤポリテ
トラ」から同第15頁2行目の「等の溶媒」ま
でを削除する。

(3) 明細書第17頁下から4行目の「重合」
(2カ所)を『重畳』に訂正する。

(4) 明細書第23頁13行目の「クロライド」
を『ハライド』に訂正する。

(5) 明細書第24頁下から5行目～下から4行
目の「パーエバツポレーション」を『パーペー
レーション』に訂正する。

以 上